

BEST AVAILABLE COPY

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1980-27446C [16]

Title :

N-Alpha-methoxy-alkyl-urethane prepn. - by electrochemical oxidn. of N-alkyl urethane(s); useful as crosslinking agents, monomers and comonomers

Derwent Classes :

A41 A60 E16

Patent Assignee :

(FARB) BAYER AG

Inventor(s) :

ARLT D; BUHMANN HR; MUELLER HP

Nbr of Patents :

5

Nbr of Countries :

5

Patent Number :

DE2842760 A 19800410 DW1980-16 *

EP---9697 A 19800416 DW1980-16 Ger
DSR: CH DE FR GB

JP55049348 A 19800409 DW1980-21

EP---9697 B 19810923 DW1981-40 Ger
DSR: CH DE FR GB

DE2960899 G 19811210 DW1981-51

Priority Details :

1978DE-2842760 19780930

Citations :

DE2113338; FR2298614; FR2322863
1.Jnl.Ref

IPC s :

C07C-125/06 C07D-263/20 C25B-003/02

Abstract :

DE2842760 A

New N-alpha-methoxyalkylated urethanes are obtd. by the electrochemical oxidn. of N-alkylated methanes, specifically of formula (I): (where R' = H, alkyl, alkenyl, -CH₂-OCH₃, -CH(alkyl)-OCH₃ or -CH(alkenyl)-OCH₃; R₂ = H, alkyl or alkenyl; R₃ = alkyl, or alkenyl or co-hydroxyalkyl; R' and R₂ or

R2 and R3 may together form an alkylene gp. which with atoms lying between them form a ring in methanolic soln., pref. contg. 1-50, esp. 10-30% (I), in the presence of a conducting salt.

The electrolysis is effected at -20 degrees C to +65 degrees C, pref. 10-40 degrees C, opt. in the presence of a basic cpd., at a current strength of at least 1 Faradays/mol methoxy gp. introduced, and a current density of 0.1-50, pref. 1-20 A/dm². The current density is reduced during the electrolysis. This process is specifically applicable to the prodn. of N-alpha-methoxyalkylated urethanes of formula (II): (where R' and R3 are as disclosed; R2 = alkyl or alkenyl) and partic. cpds. (II) where R2 = 1-4C alkyl and R3 = opt. branched omega-hydroxy-1-4C alkyl.

(II) are obtd. in high yields without formation of by-prods. which are difficult to separate, and with high current yields. Conversion rates and selectivity is almost 100%. (II) are useful as masked HCHO-cross-linking agents, as raw material for vinylurethanes and as comonomers for acrylamide and ethylene.

Manual Codes :

CPI: A01-B03 A01-C04 A01-D07 E07-E01 E07-H01 E10-A12C

Update Basic :

1980-16

Update Equivalents :

1980-16; 1980-21; 1981-40; 1981-51

Search statement 2

51

Int. Cl. 2:

C 25 B 3/02

C 07 C 125/06

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 42 760 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 42 760

21

Aktenzeichen:

P 28 42 760.3

22

Anmeldetag:

30. 9. 78

43

Offenlegungstag:

10. 4. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von N-(α -Methoxy-alkyl)-urethanen und N-(α -Methoxy-alkyl)-urethane

71

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

72

Erfinder:

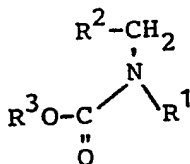
Buhmann, Hans-Rolf, Dr., 4018 Langenfeld; Arlt, Dieter, Dr., 5000 Köln;
Müller, Hanns-Peter, Dr., 5068 Odenthal

DE 28 42 760 A 1

Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff α -Methoxy-
 alkylierten Urethanen durch elektrochemische Oxidation
 von am Stickstoff alkylierten Urethanen in methanoli-
 scher Lösung in Gegenwart eines Leitsalzes, dadurch
 gekennzeichnet, daß man die Elektrolyse im Tempera-
 turbereich von -20 bis $+65^{\circ}\text{C}$ und gegebenenfalls in
 Gegenwart einer basischen Verbindung mit einer Strom-
 menge von mindestens 2 Faraday pro Mol eingeführte
 Methoxygruppe und bei einer Stromdichte von 0,1 bis
 50 A/dm² durchführt, wobei die Stromdichte im Verlauf
 der Elektrolyse erniedrigt wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
 man Urethane der Formel



in der

R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, $-\text{CH}_2\text{-OCH}_3$,

$-\text{CH}(\text{Alkyl})\text{-OCH}_3$ oder $-\text{CH}(\text{Alkenyl})\text{-OCH}_3$ steht,

R^2 Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl bedeutet und

R^3 für Alkyl, Alkenyl oder ω -Hydroxy-alkyl steht,

wobei außerdem R^1 und R^2 gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen können, die mit den Atomen,

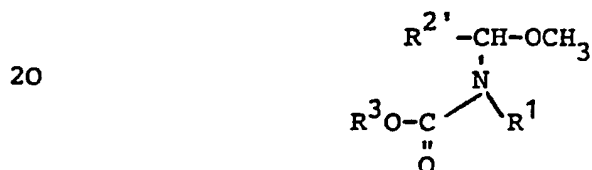
die zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet, und
wobei außerdem R^2 und R^3 gemeinsam eine Alkylen-
gruppe darstellen können, die mit den Atomen, die
zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet,
5 in methanolischer Lösung, die 1 bis 50 Gew.-% Urethan
enthält, einsetzt.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Leitsalz Tetraäthylammonium-tetrafluorborat
in einer Konzentration von 0,01 bis 2 Mol pro Liter
10 Elektrolyt eingesetzt wird.

4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Anodenmaterial Platin oder platinisiertes Titan ver-
wendet wird.

5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
15 man bis zum vollständigen Umsatz der Ausgangsverbin-
dung elektrolysiert, wobei mit zunehmendem Umsetzungs-
grad die Stromdichte gesenkt wird.

6) Neue am Stickstoff α -Methoxy-alkylierte Urethane der
Formel



in der

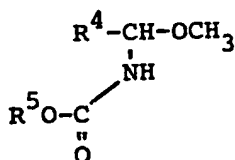
R^1 für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, $-CH_2-OCH_3$,
 $-CH(Alkyl)-OCH_3$ oder $-CH(Alkenyl)-OCH_3$ steht,

$R^{2'}$ Alkyl oder Alkenyl bedeutet und
 R^3 für Alkyl, Alkenyl oder ω -Hydroxy-alkyl steht,
 wobei außerdem R^1 und $R^{2'}$ gemeinsam eine Alkylen-
 gruppe darstellen können, die mit den Atomen, die
 zwischen ihnen stehen, einen Ring bilden, und
 wobei außerdem $R^{2'}$ und R^3 gemeinsam eine Alky-
 lengruppe darstellen können, die mit den Atomen,
 die zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet.

5

7) Neue am Stickstoff α -Methoxy-alkylierte Urethane der
 Formel

10



in der

R^4 für C_1-C_4 -Alkyl steht und

R^5 für geradkettiges oder verzweigtes ω -Hydroxy-
 C_1-C_4 -Alkyl steht.

15

2842760

-4-

29. Sep. 1978

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Ha/bc

Verfahren zur Herstellung von N-(α -Methoxy-alkyl)-ure-
thanen und N-(α -Methoxy-alkyl)-urethane

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von N-(α -Methoxy-alkyl)-urethanen durch elektrochemische Oxidation von N-Alkyl-urethanen in methanolischer Lösung und neue N-(α -Methoxy-alkyl)-urethane .

- 5 Es ist bekannt, O-Methyl-N-alkyl-urethane und O-Methyl-, N,N-dialkyl-urethane durch elektrochemische Oxidation in methanolischer Lösung in N-(α -Methoxy-alkyl)-urethane bzw. N-(α -Methoxy-alkyl)-N-alkyl-urethane zu überführen (J.Am.Chem.Soc. 97, 4264 (1975)).
- 10 Das genannte Verfahren liefert die gewünschten Urethane oft in nur geringen Ausbeuten, wobei in vielen Fällen schwer abtrennbare Nebenprodukte gebildet werden. Ins-

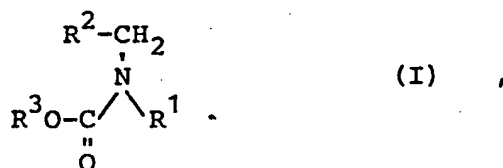
Le A 19 138

030015/0370

besondere N-monoalkylierte Urethane durch Abspaltung eines Alkylrestes aus N,N-dialkylierten Urethanen.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von am Stickstoff
 5 α -Methoxy-alkylierten Urethanen durch elektrochemische
 Oxidation von am Stickstoff alkylierten Urethanen in methanolischer Lösung in Gegenwart eines Leitsalzes gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Elektrolyse im Temperaturbereich von -20 bis +65°C und gegebenenfalls in Gegenwart einer basischen Verbindung mit einer
 10 Strommenge von mindestens 2 Faraday pro Mol eingeführte Methoxygruppe und bei einer Stromdichte von 0,1 bis 50 A/dm² durchführt, wobei die Stromdichte im Verlauf der Elektrolyse erniedrigt wird.

15 In der elektrochemischen Oxidation können Urethane der Formel (I)



in der
 R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, -CH₂-OCH₃, -CH(Alkyl)-OCH₃ oder -CH(Alkenyl)-OCH₃ steht,
 20 R² Wasserstoff, Alkyl oder Alkenyl bedeutet und
 R³ für Alkyl, Alkenyl oder ω -Hydroxy-alkyl steht,
 wobei außerdem R¹ und R² gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen können, die mit den Atomen, die

- 8 -
- 6 -

zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet, und wobei außerdem auch R^2 und R^3 gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen können, die mit den Atomen, die zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet,

5 eingesetzt werden.

Als Alkyl (R^1 bis R^3) kommt ein geradkettiger oder verzweigter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in Betracht, beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Isohexyl, Octyl, Isooctyl, Decyl, Isodecyl, Dodecyl oder Isododecyl. Bevorzugtes Alkyl (R^1 bis R^3) sind aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Isohexyl, Octyl oder Isooctyl. Ganz besonders bevorzugt als Alkyl (R^1 bis R^3) sind aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl oder Isobutyl.

Als Alkenyl (R^1 bis R^3) kommen geradkettige oder verzweigte ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, in Betracht, beispielsweise Vinyl, Propenyl, Allyl, Butenyl, Pentenyl oder Hexenyl.

Als ω -Hydroxy-alkyl (R^3) kommen geradkettige oder verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, die eine endständige Hydroxygruppe tragen, in Betracht, beispielsweise Hydroxymethyl,

- A -
4

2-Hydroxy-äthyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxy-1-methyl-äthyl, ω -Hydroxy-butyl, ω -Hydroxy-isobutyl, ω -Hydroxy-hexyl oder ω -Hydroxy-isohexyl.

5 Für den Fall, daß R^1 und R^2 gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen, die mit den Atomen, die zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet, kommt eine Alkylengruppe mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen in Betracht, beispielsweise Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen. In der Alkylengruppe kann weiterhin eine CH_2 -Gruppe durch ein Sauerstoffatom
10 ersetzt sein.

Für den Fall, daß R^2 und R^3 gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen, die mit den Atomen, die zwischen ihnen stehen, einen Ring bilden, kommt eine Alkylengruppe mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in Betracht, beispielsweise Methylen,
15 Äthylen oder Trimethylen.

Als Ausgangsstoff für das erfindungsgemäße Verfahren seien beispielsweise die folgenden Urethane genannt: O-Methyl-N-methyl-urethan, O-Methyl-N-äthyl-urethan, O-Methyl-N-propyl-urethan, O-Methyl-N-butyl-urethan, O-Methyl-N,N-dimethyl-urethan, O-Methyl-N,N-diäthyl-urethan, O-Äthyl-N-methyl-urethan, O-Äthyl-N-äthyl-urethan, O-(2-Äthyl-hexyl)-N-methyl-urethan, O-(2-Äthyl-hexyl)-N-äthyl-urethan, O-(2-Hydroxyäthyl)-N-methyl-urethan, O-(2-Hydroxy-äthyl)-N-äthyl-urethan, O-(2-Hydroxyäthyl)-N,N-dimethyl-urethan, O-(4-Hydroxybutyl)-N-methyl-urethan, O-(4-Hydroxybutyl)-N-äthyl-urethan, O-(2-Propenyl)-N-methyl-urethan, O-(2-Propenyl)-N-äthyl-urethan, Oxazolidin-on(2).

11.

- 8 -

- 8 -

Solche am Stickstoff alkylierten Urethane sind bekannt und können beispielsweise aus Chlorameisensäureestern und Aminen (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VIII, Seite 138, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1952) oder aus Isocyanaten und Alkoholen (ebenda, Seite 141) hergestellt werden.

Die Konzentration der Urethane in der methanolischen Lösung beträgt für das erfindungsgemäße Verfahren 1 bis 50 Gew.-%. Bevorzugt ist der Konzentrationsbereich von 10 bis 30 Gew.-%.

Die methanolische Lösung des Urethans für das erfindungsgemäße Verfahren enthält ein Leitsalz in einer Konzentration von 0,01 bis 2 Mol pro Liter, bevorzugt in einer Konzentration von 0,05 bis 0,5 Mol pro Liter. Die Verwendung von Leitsalzen für organische elektrochemische Prozesse sind dem Fachmann bekannt. Beispielsweise seien folgende Leitsalze genannt: Die Alkali-, Erdalkali- oder Tetraalkylammoniumsalze der Perchlorsäure, des Tetrafluorborwasserstoffs, der Hexafluorphosphorsäure, des Fluorwasserstoffs, der Salpetersäure oder der p-Toluolsulfonsäure. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Leitsalz bevorzugt Tetraäthylammonium-tetrafluorborate eingesetzt. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches fällt dieses bevorzugt eingesetzte Leitsalz nach dem Abdestillieren des Methanols im allgemeinen als Feststoff aus und kann ohne weitere Reinigung wieder im Verfahren eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Temperaturbereich von -20 bis $+65^{\circ}\text{C}$, bevorzugt im Temperaturbereich von $+10$ bis $+40^{\circ}\text{C}$, durchgeführt.

Die elektrochemische Oxidation der oben beschriebenen Urethane im erfindungsgemäßen Verfahren ist mit Ausnahme der Leitsalze grundsätzlich ohne weitere Hilfsstoffe durchführbar. Da jedoch einzelne der erfindungsgemäß herstellbaren am Stickstoff α -methoxyalkylierten Urethane säureempfindlich sind und ein Absinken des pH-Wertes im Reaktionsgemisch während der Elektrolyse durch die Entstehung kleiner Mengen von unerwünschten Nebenprodukten nicht immer auszuschließen ist, ist es zweckmäßig, dem Elektrolyten 0,01 bis 2 Gew.-%, bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% einer unter den Reaktionsbedingungen schwer oxidierbaren Base zuzusetzen, um ein Absinken des pH-Wertes auf Werte kleiner als 7 zu verhindern. Als Beispiele für solche schwer oxidierbaren Basen seien beispielsweise Collidin und 2,6-Lutidin genannt. Es kann jedoch auch zweckmäßig sein, die Elektrolyse ohne den Zusatz einer Base durchzuführen und erst bei der Aufarbeitung säureempfindlicher Reaktionsprodukte, beispielsweise durch destillative Trennung, den pH-Wert auf Werte von 7 oder höher einzustellen.

Die erfindungsgemäße elektrochemische Reaktion kann in einer ungeteilten oder in einer durch ein übliches Diaphragma in einen Anoden- und einen Kathodenraum geteilten Elektrolysezelle durchgeführt werden. Hierbei ist

- 7 -
- 10 -

eine in der Konstruktion und im Betrieb weniger aufwendige ungeteilte Elektrolysezelle ohne Nachteil für das Verfahren.

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Elektrolyseabgas reiner Wasserstoff gebildet, so daß außer einer Spülung der Apparatur mit Inertgas vor Inbetriebnahme keine zusätzlichen Maßnahmen zum Schutz vor einer Knallgasbildung notwendig sind.

10 Die Zellenkonstruktion ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht kritisch, solange gewährleistet ist, daß die Reaktionswärme und der gebildete Wasserstoff abgeführt werden können. Beispielsweise sind Plattenzellen mit einem Elektrodenabstand von 1 bis 5 mm, durch die der Elektrolyt parallel zu den Elektroden gepumpt
15 wird, geeignet.

Als Material für die Kathoden kommt beispielsweise Kupfer, Nickel, Stahl, Platin oder Graphit, in bevorzugter Weise Stahl, in Frage.

20 Das Material der Anoden muß stabil gegenüber den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sein. Solche Materialien sind beispielsweise Graphit, Bleidioxid, ein Metall der Platin-Gruppe, eine Legierung aus Metallen der Platin-Gruppe oder Metalle, die einen Überzug aus einem Platinmetall tragen. Bevorzugt wird
25 Graphit, Platin oder platinisiertes Titan als Anodenmaterial verwendet.

- 8 -
- M -

Die Formgebung der Elektroden ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht kritisch. Beispielsweise können Platten oder Netze aus den o.g. Elektrodenmaterialien eingesetzt werden, denen der Strom in einer dem Fachmann bekannten Schaltung zugeleitet werden kann.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren in einer geteilten Zelle durchgeführt, soll der Elektrolyt im Anoden- und Kathodenraum etwa die gleiche Zusammensetzung haben. Das für die Bereitung des Elektrolyten benutzte Methanol muß nicht hochgradig rein sein. Beispielsweise braucht kein analysenreines Methanol verwendet zu werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist vielmehr auch mit Methanol von technischer Qualität, das beispielsweise einen geringen Wassergehalt hat, durchzuführen.

Die erforderliche Strommenge beträgt 2 Faraday pro Mol eingeführte Methoxygruppe. Bei Anwendung einer geringeren Strommenge verläuft die Reaktion der Einführung einer Methoxygruppe unvollständig, so daß Produktgemische auftreten können, die eine aufwendige Aufarbeitung erforderlich machen. Daher ist es im erfindungsgemäßen Verfahren zur Erreichung einer möglichst hohen Ausbeute erforderlich, eine Strommenge von mindestens 2 Faraday pro Mol eingeführte Methoxygruppe anzuwenden.

Ein weitgehend vollständiger Umsatz der Ausgangsverbindung vereinfacht die Aufarbeitung, da nur wenig unumgesetztes Ausgangsprodukt abzutrennen ist. Dagegen steigt nach vollständigem Umsatz der Ausgangsverbindung die Gefahr,

- 8 -
- 12 -

daß das Reaktionsprodukt in unerwünschter Weise weiter oxidiert wird. Diese unerwünschte Weiteroxidation kann durch eine Erniedrigung der Stromdichte unterdrückt werden. Bei der Anwendung einer niedrigen Stromdichte wäh-
5 rend des gesamten Elektrolysevorgangs wird jedoch die Reaktionsdauer verlängert.

Es ist daher ein Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß die Stromdichte im Verlauf der Elektrolyse erniedrigt wird. Bei der diskontinuierlichen Durchfüh-
10 rung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann man hierzu so verfahren, daß die anfänglich gewählte Stromdichte im Verlaufe der Elektrolyse kontinuierlich oder in mehreren Stufen, bevorzugt in mehreren Stufen, erniedrigt wird, bis die Reaktion nach Aufnahme der gewünschten
15 Strommenge abgebrochen werden kann. Bei kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann eine Kaskadenschaltung mehrerer Elektrolysezellen angewendet werden, wobei in jeder Elektrolysezelle die Stromdichte geringer wird als in der vorangegangenen.

20 Die Stromdichten werden im Bereich von 0,1 bis 50 A/dm², bevorzugt im Bereich von 1 bis 20 A/dm² gewählt.

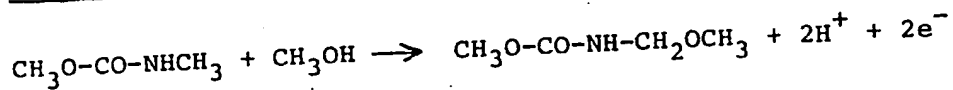
Die Zellenspannung stellt sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten, der Temperatur und der Geometrie der Elektrolysezelle ein. Sie nimmt Werte
25 von 4 bis 12 V pro Einzelzelle an.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann am Beispiel der Oxidation von O-Methyl-N-methyl-urethan zu O-Methyl-N-meth-

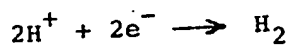
- 16 -
- 13 -

oxymethyl-urethan anhand der folgenden Formelgleichungen verdeutlicht werden:

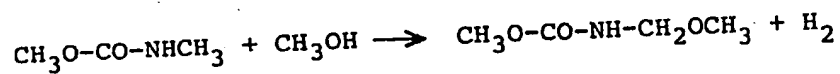
Anodenreaktion:



5 Kathodenreaktion:



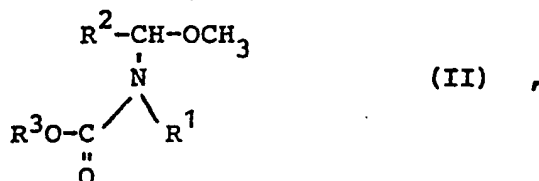
Gesamtreaktion:



10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

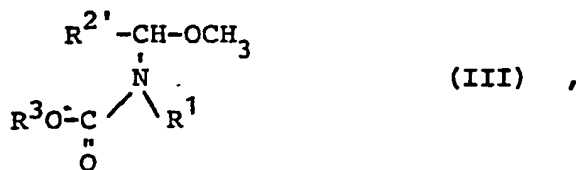
Der Elektrolyt wird durch Auflösen eines am Stickstoff alkylierten Urethans, des Leitsalzes und gegebenenfalls der basischen Verbindung in Methanol hergestellt und elektrolysiert, wobei die Stromdichte im Verlauf der
15 Elektrolyse erniedrigt wird. Die Elektrolyseprodukte werden nach dem Abdestillieren des Methanols und dem Abfiltrieren des kristallin ausgefallenen Leitsalzes durch Destillation oder Umkristallisation isoliert.
20 Für viele Anwendungszwecke ist bereits die erzielte Reinheit des Rohproduktes befriedigend.

Die Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind am Stickstoff ω -Methoxy-alkylierte Urethane der Formel (II)



5 in der
R¹ bis R³ die oben angegebene Bedeutung besitzen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens können neue am Stickstoff ω -Methoxy-alkylierte Urethane hergestellt werden. Die Erfindung betrifft daher auch neue Verbindungen
10 der Formel (III)



in der

R¹ für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, -CH₂-OCH₃, -CH(Alkyl)-OCH₃ oder -CH(Alkenyl)-OCH₃ steht,

15 R^{2'} Alkyl oder Alkenyl bedeutet und

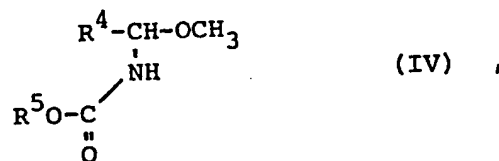
R³ für Alkyl, Alkenyl oder ω -Hydroxy-alkyl steht, wobei außerdem R¹ und R^{2'} gemeinsam eine Alkylengruppe darstellen können, die mit den Atomen, die zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet, und

- 12 -

- 15 -

wobei außerdem $R^{2'}$ und R^3 gemeinsam eine Alkylen-
gruppe darstellen können, die mit den Atomen, die
zwischen ihnen stehen, einen Ring bildet.

- Die Erfindung betrifft bevorzugt neue am Stickstoff ω -
Methoxy-alkylierte Urethane der Formel (IV)



- in der
 R^4 für C_1 - C_4 -Alkyl steht und
 R^5 für geradkettiges oder verzweigtes ω -Hydroxy- C_1 -
 C_4 -Alkyl steht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ergibt die am Stickstoff α -
Methoxy-alkylierten Urethane in hohen Ausbeuten ohne Bil-
dung schwer abtrennbarer Nebenprodukte bei gleichzeitig
hoher Stromausbeute.

- Die Erfindung stellt weiterhin einen Fortschritt durch
die Bereitstellung der neuen Verbindungen der Formel
(III) und (IV) dar.

- Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß
gegenüber den bekannten Verfahren keine durch Abspaltung
von Substituenten gebildeten Nebenprodukte entstehen und
daß auch O-(ω -Hydroxyalkyl)-urethane und cyclische

- 15 -

- 16 -

5 Urethane der Methoxylierung zugänglich sind. Weiterhin ist als überraschend zu bezeichnen, daß im erfindungsgemäßen Verfahren ein nahezu 100 %iger Umsetzungsgrad und dabei außerdem eine nahezu 100 %ige Selektivität erreicht werden können, während beispielsweise bei der Oxidation von N-Alkyl-amiden eine Weiteroxidation des Mono-methoxylierten Amids mit der Oxidation des Ausgangsproduktes konkurriert (Acta Chem. Scand. B 32, 182 (1978)).

10 Die Reaktionsprodukte des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere die neuen am Stickstoff α -Methoxy-alkylierten Urethane, können Anwendung als verkappte Formaldehydvernetzer (DE-OS 22 23 484) oder als Ausgangsprodukte für Vinylurethane, die zur Herstellung von wertvollen Polymerprodukten (J. Polymer Sci., Part B, 7, 181 (1969);
15 Copolymere mit Acrylamid nach FR-PS 1 514 870; Copolymere mit Äthylen nach DE-AS 1 247 022) geeignet sind, finden.

- 14 -

- 17 -

Beispiel 1

300 g (3,37 Mol) O-Methyl-N-methyl-urethan, gelöst in
1,4 l Methanol, das 2 ml Collidin und 33 g Tetraäthyl-
ammonium-tetrafluoroborat (Et_4NBF_4) gelöst enthält, wer-
den bei einer Temperatur von 22 bis 25°C an Platinano-
den (Gesamtfläche 2,4 dm²) in einer Elektrolyseapparatur
bei einer Stromdichte von 12,5 A/dm² bis zum Verbrauch
von 140 Ah, dann bei einer Stromdichte von 8 A/dm² bis
zum Verbrauch von 40 Ah und bei einer Stromdichte von
4 A/dm² bis zum Verbrauch von 20 Ah, also insgesamt bis
zum Verbrauch von 200 Ah = 2,2 F/Mol Ausgangsverbindung
elektrolysiert. Die mittlere Klemmenspannung beträgt
8,5 V. Man engt den Elektrolyten am Rotationsverdampfer
ein, filtriert vom ausgefallenen Leitsalz ab und de-
stilliert. Man erhält 365 g (3,06 Mol) O-Methyl-N-me-
thoxymethyl-urethan $\text{Kp}_{0,3}$: 45°C, das entspricht einer
Materialausbeute von 91 % und einer Stromausbeute von
82 %, jeweils bezogen auf die theoretische Ausbeute.

Beispiel 2

515 g (5 Mol) O-Methyl-N-äthyl-urethan in 1,4 l Metha-
nol, das 1,5 ml Collidin und 40 g Et_4NBF_4 enthält, wer-
den, wie im Beispiel 1 beschrieben, bei einer Stromdichte
von 12,5 A/dm² bis zum Verbrauch von 240 Ah, bei 8 A/dm²
bzw. 4 A/dm² bis zum Verbrauch von 40 bzw. 20 Ah elek-
trolysiert. Die mittlere Klemmenspannung beträgt 9 V.
Man isoliert destillativ 612 g (4,6 Mol) O-Methyl-N-

- 15 -

- 18 -

(1-methoxyäthyl)-urethan mit einem Kp_{12} : 70°C , entsprechend einer Materialausbeute von 92 % und einer Stromausbeute von 89 %, jeweils bezogen auf die theoretische Ausbeute.

5 Beispiel 3

198 g (1,92 Mol) O-Methyl-N,N-dimethyl-urethan, gelöst in 600 cm^3 Methanol, 22 g Et_4NBF_4 und 2 ml Collidin werden wie in Beispiel 2 bei abnehmender Stromdichte bis zum Verbrauch von 240 Ah = 4,66 F/Mol elektrolysiert.

10 Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man durch fraktionierte Destillation 92 g (0,69 Mol) = 36 % O-Methyl-N-methyl-N-methoxy-methyl-urethan $Kp_{0,15}$: 55°C und 111 g (0,68 Mol) = 35 % O-Methyl-N,N-dimethoxymethyl-urethan, $Kp_{0,15}$: 63°C , jeweils bezogen auf die theoretische Ausbeute.
15

Beispiel 4

282 g (2,4 Mol) O,N-Diäthylurethan, gelöst in 1 l Methanol, 30 g Et_4NBF_4 und 0,5 ml Collidin werden wie in den Beispielen 1 bis 3 an Pt-Anoden bis zum Verbrauch von 2,48 F/Mol elektrolysiert. Die übliche Aufarbeitung ergibt 274 g (1,68 Mol) O-Äthyl-N-(1-methoxyäthyl)-urethan vom $Kp_{0,1}$: 45°C , entsprechend einer Ausbeute von 78 % der theoretischen Ausbeute.
20

- 18 -

- 19 -

Beispiel 5

5 424 g (3,56 Mol) O-(2-Hydroxyäthyl)-N-methyl-urethan, gelöst in 1,2 l CH_3OH , 33 g Et_4NBF_4 und 2 ml Collidin werden an Pt-Anoden bei $12,5 \text{ A/dm}^2$ bis zum Verbrauch von 200 Ah, bei 8 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 45 Ah und bei 4 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 40 Ah, (insgesamt = 285 Ah = 3 F/Mol) elektrolysiert.

10 Nach dem Abziehen des Lösungsmittels und dem Absaugen des ausgefallenen Leitsalzes isoliert man durch Dünnschichtdestillation 482 g O-(2-Hydroxyäthyl)-N-methoxymethyl-urethan, $\text{Kp}_{0,1}$: 120°C , in 98 %iger Reinheit. Das entspricht einer Ausbeute von 89 % und einer Stromausbeute von 60 %, jeweils bezogen auf die theoretische Ausbeute.

15 Beispiel 6

20 410 g (3,45 Mol) O-(2-Hydroxyäthyl)-N-methylurethan, gelöst in 1,2 l Methanol, 33 g Et_4NBF_4 und 1 ml Collidin werden an Graphit-Anoden bei 10 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 180 Ah, bei 6 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 40 Ah und bei 3 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 40 Ah (insgesamt = 260 Ah = 2,8 F/Mol) elektrolysiert. Man isoliert, wie im Beispiel 5 beschrieben, 464 g Produkt in 94 %iger Reinheit, das noch 6 % Ausgangsprodukt enthält, entsprechend einer Ausbeute von 85 % der theoretischen Ausbeute.

25

- 17 -
- 20 -

Beispiel 7

399 g (3 Mol) O-(2-Hydroxyäthyl)-N-äthylurethan, gelöst
in 1,3 l Methanol, 1 ml Collidin und 33 g Et_4NBF_4 werden
an Pt-Anoden bei $12,5 \text{ A/dm}^2$ bis zum Verbrauch von 180 Ah
5 und bei 4 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 30 Ah (insgesamt =
210 A = 2,6 F/Mol) elektrolysiert. Nach dem Abdestillie-
ren des Lösungsmittels und Absaugen des Leitsalzes er-
hält man 493 g Rohprodukt, das durch Dünnschichtdestillation
gereinigt wird und 445 g = 91 % der theoretischen Ausbeu-
10 te O-(2-Hydroxyäthyl)-N-(1-methoxyäthyl)-urethan ergibt,
dessen Reinheit durch NMR-Spektroskopie festgestellt
wurde.

Beispiel 8

348 g (4 Mol) Oxazolidinon(2), gelöst in 1,2 l Methanol,
15 30 g Et_4NBF_4 und 3 ml Collidin werden an Pt-Anoden bei
 $12,5 \text{ A/dm}^2$ bis zum Verbrauch von 180 Ah, bei 8 A/dm^2
bis zum Verbrauch von 40 Ah und bei 4 A/dm^2 bis zum
Verbrauch von 20 Ah (insgesamt = 240 Ah = 2,24 F/Mol)
oxidiert. Nach dem Abdestillieren von Methanol wird der
20 Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Man erhält
322 g (69 % der theoretischen Ausbeute) 4-Methoxy-
oxazolidinon(2), Fp: 65 bis 66°C . Weiteres Produkt
ist neben dem Leitsalz in der Mutterlauge enthalten.

Beispiel 9

25 748 g (4 Mol) O-(2-Äthylhexyl)-N-methylurethan, gelöst

- in 2 l CH_3OH , 50 g Et_4NBF_4 und 3 ml Collidin werden an Pt-Anoden bei $12,5 \text{ A/dm}^2$ bis zum Verbrauch von 120 Ah und bei 8 A/dm^2 bzw. 4 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 80 Ah bzw. 40 Ah elektrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung isoliert man destillativ ($\text{Kp}_{\text{O},3}$: 102°C) 798 g (3,68 Mol) O-(2-Äthylhexyl)-N-methoxymethyl-urethan, entsprechend einer Ausbeute von 92 % der theoretischen Ausbeute.

Beispiel 10

- Man löst 345 g (3 Mol) O-Allyl-N-methyl-urethan in 1,5 l Methanol, das 40 g Tetraäthylammonium-tetrafluoroborat und 1 ml Collidin gelöst enthält, und elektrolysiert an Platin-Anoden bei Stromdichten von $12,5$ bzw. 8 bzw. 4 A/dm^2 bis zum Verbrauch von 120 bzw. 40 bzw. 20 Ah. Das entspricht einer Gesamtstrommenge von 180 Ah bzw. 2,24 Faraday pro Mol. Nach der Aufarbeitung wie in Beispiel 1 werden durch Vakuumdestillation 359 g (= 82 % der theoretischen Ausbeute) O-Allyl-N-methoxymethyl-urethan mit einem $\text{Kp}_{\text{O},2}$: 79°C erhalten.

Beispiel 11

- 618 g (6 Mol) O-Methyl-N-äthyl-urethan werden in 2 l Methanol gelöst, das 46 g Tetraäthylammonium-tetrafluoroborat, jedoch keine basische Verbindung, gelöst enthält. Der Elektrolyt wird an Platin-Anoden bei 12 A/dm^2 Stromdichte bis zum Verbrauch von 300 Ah, bei 8 A/

2842760

- 19 -

- 22 -

dm² bis zum Verbrauch von weiteren 40 Ah und bei 4 A/dm²
bis zum Verbrauch von weiteren 20 Ah elektrolysiert.
Das bedeutet einen Gesamtverbrauch von 360 Ah bzw. 2,24
Faraday pro Mol. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-
5 mittels im Vakuum fallen 46 g Leitsalz kristallin aus.
Man erhält 774 g Rohprodukt, das durch Vakuumdestillation
gereinigt wird. Als Reinprodukt erhält man 706 g O-Me-
thyl-N-methoxymethyl-urethan vom Kp_{0,2}: 52°C (entspricht
76 % der theoretischen Ausbeute).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.